

На правах рукописи

РОМАНОВА ЕКАТЕРИНА ИГОРЕВНА

**ЭЛЕКТРОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТАМИ  
С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ,  
В ОРГАНИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗЕ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2012

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет" Министерства образования и науки Российской Федерации

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Шайдарова Лариса Геннадиевна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Басов Вадим Наумович**

кандидат химических наук, доцент  
**Кремлева Наталия Викторовна**

Ведущая организация: Казанский национальный  
исследовательский  
технологический университет

Защита состоится "22" марта 2012 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного Совета Д 212.081.03 по химическим наукам Казанского (Приволжского) федерального университета по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу:  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КФУ, Научная часть.

Автореферат разослан        "      " февраля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,  
кандидат химических наук, доцент

М.А. Казымова

**Актуальность темы.** Химически модифицированные электроды (ХМЭ) с электрокаталитическими свойствами широко используются для вольтамперометрического определения биологически активных веществ (БАВ). Химическая модификация электродной поверхности придает ей особые свойства, способствующие повышению чувствительности, селективности и воспроизводимости метода. Особое внимание уделяют электрокаталитически модифицированным электродам. Электрокаталитические свойства ХМЭ достигаются за счет поверхностной или объемной модификации электрода различными соединениями, которые способствуют переносу электрона между электродом и субстратом, понижая потенциал окислительно-восстановительной реакции и существенно ускоряя ее. Каталитические свойства металлов во многом определяются размерами и формой частиц металла, степенью дисперсности и способом их нанесения на поверхность электрода. Особый интерес представляют наночастицы металлов, которые обладают специфическими свойствами, отличными от свойств микрокристаллов.

Использование электрокаталитического отклика ХМЭ открывает возможность определения следовых количеств БАВ. Сочетание гетерогенного электрокатализа с техникой проточно-инжекционного анализа (ПИА) позволяет значительно расширить аналитические возможности электрокаталитически модифицированных электродов. Поэтому поиск новых ХМЭ с электрокаталитическими свойствами для вольтамперометрического определения органических соединений в стационарных условиях и амперометрического детектирования в потоке является актуальной задачей.

В настоящей работе изучена электрокаталитическая активность частиц палладия, золота и биметаллических систем на их основе, осажденных на немодифицированном стеклоуглеродном электроде и на электроде, модифицированном пленкой полианилина (ПАН), углеродными нанотрубками (УНТ) или самоорганизующимся монослоем (СОМС) органических соединений, а также электрохимически генерированными оксо-частицами никеля на поверхности гексацианометаллатной (ГЦМ) пленки при окислении некоторых органических кислот, биогенных аминов, полиспиртов и углеводов. Рассмотрено влияние размера частиц металла на его электрохимические и каталитические свойства. Разработаны способы вольтамперометрического определения биологически активных веществ по каталитическому отклику ХМЭ.

Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ Казанского (Приволжского) федерального университета по теме "Развитие теоретических и прикладных основ методов определения малых количеств биологически активных соединений" (№ 0120107141), при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 08-03-00749) и гранта совместной российско-американской Программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (№ ВР4М07).

**Цель работы:** Поиск новых подходов к созданию химически модифицированных электродов с наноструктурированными частицами металлов, электроосажденных на углеродную подложку или включенных в состав различных композитов, и их использование при разработке способов вольтамперометрического определения биологически активных веществ.

**Научная новизна:**

- Разработаны ХМЭ с наноструктурированными частицами металлов (Pd, Au), электроосажденных на различных углеродных электродах, включенных в состав биметаллов или в пленку ПАН, адсорбированных на СОМС цистеина или цистамина, а также электроосажденных на УНТ частиц металла (Au и Pd) или электрогенерированных из гексацианометаллатной матрицы оксо-частиц металла (Ni).
- Установлено образование наночастиц золота, палладия и оксо-частиц никеля методом сканирующей зондовой микроскопии. Наноструктурирование осадка золота и палладия происходит при электроосаждении из разбавленного раствора их соединений на начальной стадии роста частиц или при включении частиц металла в состав композитов на основе ПАН пленки, самоорганизующегося монослоя или УНТ, а оксочастиц никеля – при электрогенерировании из пленки ГЦМ.
- Установлены особенности электроокисления органических соединений (некоторых биогенных аминов, органических кислот, полиспиртов и углеводов) на ХМЭ. Выбраны композитные электроды, которые проявляют большую электрокаталитическую активность при окислении органических соединений с различными функциональными группами. Установлен рост каталитического эффекта по мере уменьшения размера частиц металлов.
- Разработаны способы вольтамперометрического определения органических соединений, таких как *l*-дофа, дофамин (ДА), адреналин (АД), тирамин (ТА), серотонин (5-ГТ), щавелевая (ЩК), аскорбиновая (АК) и мочева кислоты (МК), сорбит, маннит, глюкоза, мальтоза и сахароза на ХМЭ, в том числе в условиях ПИА. Использование ХМЭ с наноструктурированными частицами металлов (Pd, Au и NiO) приводит к росту чувствительности определения органических соединений на несколько порядков, а в некоторых случаях к улучшению селективности определения биогенных аминов и органических кислот.

**Практическая значимость работы:** Разработаны новые типы ХМЭ на основе наноструктурированных частиц металлов, которые представляют интерес в качестве электродов-сенсоров или детекторов в проточных методах анализа. Разработаны чувствительные способы вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования биогенных аминов (*l*-дофы, ДА, АД, ТА, 5-ГТ), органических кислот (АК, МК), полиспиртов (сорбита, маннита) и углеводов (глюкозы, мальтозы и сахарозы) на ХМЭ с каталитическим откликом. Предложен метод совместного вольтамперометрического определения ДА, 5-ГТ и АД, а также ДА, АК и МК на композитных электродах с наноструктурированными частицами металлов. Предложенные ХМЭ использованы при анализе фармпрепаратов и биологических жидкостей.

### **На защиту выносятся:**

- Способы получения ХМЭ с каталитическими свойствами, рабочие условия создания наноструктурированных частиц металлов (условия электроосаждения наноструктурированных частиц золота и палладия на углеродной подложке, включения в состав биметалла, ПАн пленки, электроосаждения на СОМС или УНТ, а также электрохимического генерирования оксо-частиц никеля из гексацианометаллатной матрицы).
- Результаты исследования электрохимического поведения органических соединений таких, как биогенные амины (*l*-дофа, ДА, АД, ТА, 5-ГТ), органические кислоты (ЩК, АК, МК), полиспирты (сорбит, маннит) и углеводы (глюкоза, мальтоза и сахароза) на изготовленных ХМЭ с каталитическими свойствами; обоснование выбора системы катализатор – субстрат, выбор условий регистрации максимального каталитического эффекта.
- Новые способы вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования в условиях ПИА рассматриваемых БАВ на разработанных ХМЭ; совокупность факторов, определяющих величину аналитического сигнала; аналитические и метрологические характеристики ХМЭ, данные о чувствительности, селективности, воспроизводимости и стабильности каталитического отклика как в стационарных, так и в проточных условиях.

**Апробация работы:** Результаты исследований были доложены и обсуждены на международных и российских конференциях и изложены в материалах: VIII, IX, X Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI» (Казань, 2007, 2008, 2009, 2011), II Международной конференции «Аналитика и Аналитики» (Воронеж, 2008), III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России» (Краснодар, 2009), Съезда аналитиков России "Аналитическая химия - новые методы и возможности" (Москва–Клязьма, 2010), Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010» (Москва, 2010), Республиканской научной конференции по аналитической химии с международным участием "Аналитика РБ-2010" (Минск, 2010), Итоговой научной конференция Казанского (Приволжского) федерального университета (Казань, 2011), XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), III Всероссийского симпозиума "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии" (Краснодар, 2011).

**Публикации:** По результатам работы опубликовано 4 статьи и 10 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации:** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, трех глав результатов и их обсуждения, выводов и списка используемой литературы.

Работа изложена на 177 страницах, содержит 53 рисунка, 48 таблиц и список литературы из 155 наименований. Первая глава (литературный обзор) дает представление о возможности использования в электроанализе ХМЭ с микро- и наночастицами благородных металлов и композитами на их основе.

Во второй главе формулируется постановка задачи, описываются условия проведения эксперимента и объекты исследования. Третья глава посвящена разработке ХМЭ с электроосажденными микро- и наночастицами благородных металлов или композитами на их основе. В четвертой главе изучается электрокаталитическое окисление органических соединений, содержащих различные функциональные группы, на изготовленных ХМЭ. В пятой главе приведены аналитические методики определения органических соединений, проявляющих биологическую активность, по каталитическому отклику разработанных ХМЭ.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору химических наук, профессору Шайдаровой Л.Г., научным консультантам: академику РАЕН и МАНВШ, доктору химических наук, профессору Будникову Г. К., кандидату химических наук Челноковой И.А.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперограммы регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора "Экотест-ВА" (ООО «ЭКОНИК-ЭКСПЕРТ», Россия) и потенциостата IPC-Pro M (ООО «Вольта», Россия). В работе использовали трехэлектродную ячейку. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным – платиновая проволока. В качестве рабочего электрода применяли угольно-пастовый электрод (УПЭ), электрод из стеклоглерода (СУ) или из высокоориентированного пирографита (ВОПГ) с рабочей поверхностью  $0.10 \text{ см}^2$ , ХМЭ на основе углеродных электродов с осажденными металлами (М-СУ, М-ВОПГ, М-УПЭ), в том числе включенными в состав биметаллической системы ( $M_1$ - $M_2$ -СУ) или ПАН пленку (М-ПАН-СУ), или осажденными на поверхность СОМС цистеина (М-Цис-СУ), цистамина (М-Цист-СУ) или на УНТ (М-УНТ-СУ), а также ХМЭ на основе стеклоглеродных электродов с электроосажденной неорганической пленкой из гексацианоферрата никеля (ГЦФ Ni-СУ), в том числе осажденной на СОМС цистамина (ГЦФ Ni-Цист-СУ) или на УНТ (ГЦФ Ni -УНТ-СУ).

Изучение морфологии поверхности электродов проводили методами сканирующей зондовой микроскопии, включающими атомно-силовую микроскопию в полуконтактном режиме и режиме фазового контраста. Использовали сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA фирмы НТ-МДТ. В качестве микрозондов использовали кантилеверы марки NSG-01 с константой жесткости 5-20 Н/м с резонансной частотой 144 кГц фирмы НТ-МДТ.

Для ПИА была использована установка, включающая перистальтический насос "ZALIMP" (Польша), инжектор, смеситель, электрохимическую ячейку и регистрирующее устройство – вольтамперометрический анализатор "Экотест-ВА".

В качестве объектов исследования использовали следующие органические соединения: биогенные амины (*l*-дофу, дофамин, адреналин, тирамин, серотонин), органические кислоты (щавелевую, аскорбиновую и мочевую кислоты), полиспирты (сорбит, маннит) и углеводы (глюкозу, мальтозу и сахарозу).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Углеродные электроды, модифицированные металлами или композитами на их основе

#### 1.1. Электроды, модифицированные осадками палладия или золота

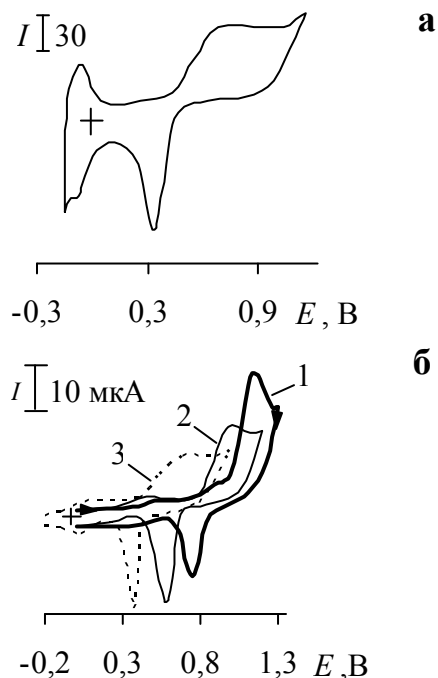
Для благородных металлов характерна специфическая адсорбция на их поверхности ионов водорода и гидроксид-ионов. На вольтамперограмме (рис. 1.1-а) максимумы анодно-катодных пиков, наблюдаемые в "водородной" области потенциалов, соответствуют окислению связанного водорода, а в "кислородной" области потенциалов – окислению адсорбированных гидроксид-ионов с последующим образованием поверхностного оксида. В области потенциалов, предшествующей выделению кислорода, возможно и прямое окисление металлов с образованием их оксидов.

Осаждение металлов проводили методом потенциодинамического или потенциостатического электролиза.

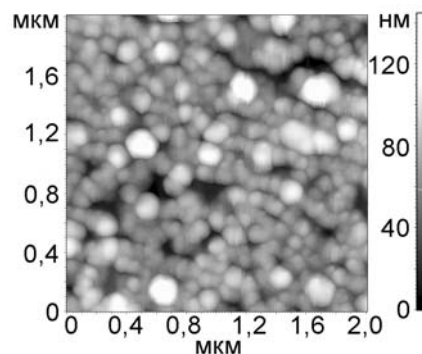
Электрохимические свойства металлов, осажденных на углеродных электродах, зависят от pH среды. С ростом pH на вольтамперограмме происходит резкое уменьшение высоты пиков и смещение их потенциалов в анодную область (рис. 1.1-б). Электрод Pd-CY лучше применять в кислых электролитах, а электрод Au-CY – в кислых, нейтральных и щелочных.

Условия электроосаждения металлов влияют на форму и размер кристаллита. С целью уменьшения размера металлических частиц варьировали условия электроосаждения частиц металлов: концентрацию исходных растворов ( $C$ ), время электролиза ( $t_3$ ).

Ранее было установлено, что уменьшение времени электролиза и концентрации соли палладия в растворе осаждения ведет к уменьшению тока окисления модификатора. Методом АСМ было установлено, что при электроосаждении палладия на углеродной подложке из раствора  $1 \times 10^{-4}$  М  $\text{PdCl}_2$  и времени осаждения 5 с на поверхности электрода образуются наночастицы с диаметром 50-60 нм и высотой 20 нм. При увеличении концентрации соли металла до  $5 \times 10^{-3}$  М происходит рост кристаллитов палладия до 100-200 нм по диаметру и до 80 нм по высоте (рис. 1.2).

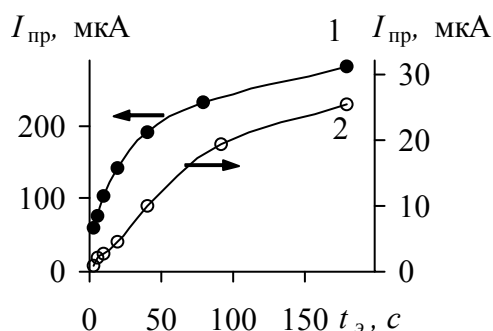


**Рис. 1.1.** Циклические вольтамперограммы, полученные на электроде Pd-CY на фоне 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) и на Au-CY (б) при разных значениях pH: 1.0 (б-1), 7.0 (б-2) и 9.0 (б-3).



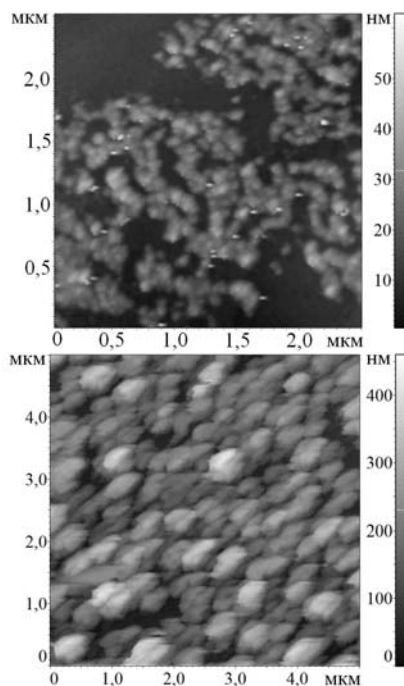
**Рис. 1.2.** АСМ изображения поверхности ВОПГ с электроосажденными в течение 5 с частицами палладия из раствора  $5 \times 10^{-3}$  М  $\text{PdCl}_2$ .

С увеличением времени электролиза до 40 с происходит дальнейший рост частиц металла с образованием конгломератов с размерами  $\sim 500-1000$  нм, покрытых наночастицами со средним размером в 50 нм.



**Рис. 1.3.** Зависимость тока окисления палладия (1) и золота (2) от времени электролиза из раствора  $5 \times 10^{-3}$  М  $\text{PdCl}_2$  (1) и  $\text{HAuCl}_4$  (2)

Подобная зависимость максимума анодного тока от времени электролиза получена для электрода с частицами золота (рис. 1.3). Вероятно, для этого металла также характерно образование наноструктурированных частиц. Это предположение подтверждается полученными АСМ изображениями поверхности ВОПГ с электроосажденными частицами золота в течение 5 с (рис. 1.4 а) и 180 с (рис. 1.4 б). При осаждении золота в течение 5 с образуются частицы диаметра 50-70 нм и высотой 30-50 нм. При увеличении времени осаждения до 180 с на поверхности электрода формируются частицы размером 200-300 нм.



а

б

**Рис. 1.4.** АСМ изображения поверхности ВОПГ с электроосажденными частицами золота в течение 5 с (а) и 180 с (б) из раствора  $5 \times 10^{-3}$  М  $\text{HAuCl}_4$ .

На примере ХМЭ с осадком палладия установлено влияние природы углеродной подложки (ВОПГ, СУ, УПЭ) на вольтамперные характеристики ХМЭ. Формы циклических вольтамперограмм, полученных на разных ХМЭ, одинаковые, однако максимумы токов при  $E$  0.65 В, полученные при одинаковых значениях  $t_э$  (10 с), больше на СУ, а токи, отнесенные к истинной поверхности, увеличиваются в ряду  $\text{УПЭ} < \text{ВОПГ} < \text{СУ}$ . Это, вероятно, связано с более гладкой поверхностью ВОПГ и СУ по сравнению с УПЭ.

Фактор шероховатости, определенный по адсорбции меди, составляет 1.7, 2.0, 2.7 для ВОПГ, СУ и УПЭ соответственно (в этом же порядке меняется величина фактора шероховатости, рассчитанная по адсорбции кислорода), то есть на УПЭ формируется более развитая поверхность металлического осадка.

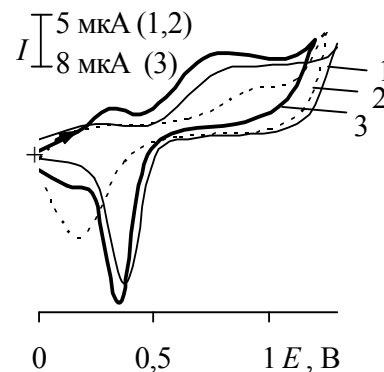
## 1.2. Композиты на основе бинарных систем

При переходе от осадков металлов к бинарным системам на основе благородных (Au-Pd, Au-Ru, Au-Os) и переходных металлов (Pd-Cu, Au-Cu) форма вольтамперограмм осложняется. В качестве примера на рис. 1.5 приведены вольтамперограммы, полученные на электродах Pd-CU, Cu-CU и Pd-Cu-CU.



По сравнению с токами одного из компонентов биметаллической системы для биметаллов наблюдается увеличение анодных и катодных максимумов тока, что может привести к повышению активности композита.

Установлено, что при уменьшении времени электролиза высота максимумов токов уменьшается, что, вероятно, связано с формированием наноструктурированных частиц биметаллов. Электрохимические свойства биметаллов, осажденных на СУ, зависят от pH среды. Установлено, что электроды с бинарными системами Au-Pd и Pd-Cu можно использовать в кислой среде, а электроды, модифицированные биметаллами Au-Ru, Au-Os, Au-Cu как в кислой, так и нейтральной среде. Электрохимический отклик этих электродов отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.



**Рис. 1.5.** Циклические вольтамперограммы, полученные на Pd-CU (1), Cu-CU (2) и Pd-Cu-CU (3) на фоне 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

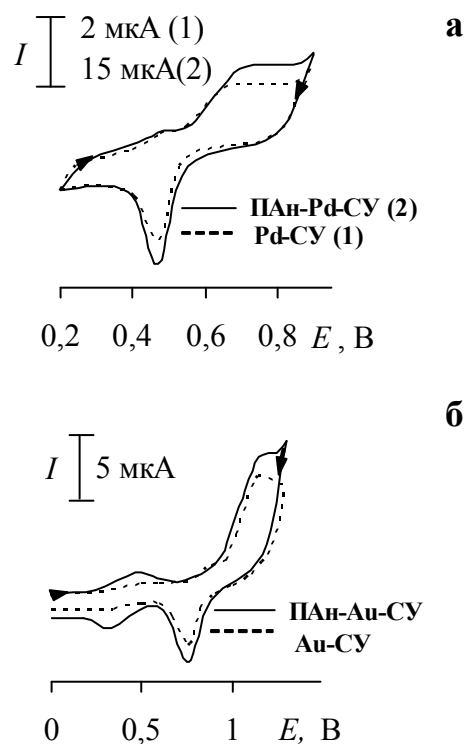
### 1.3. Композиты на основе полимерных пленок

Одним из способов получения наноструктурированного катализатора является включение частиц металла в полимерную матрицу, в качестве которой использовали ПАН.

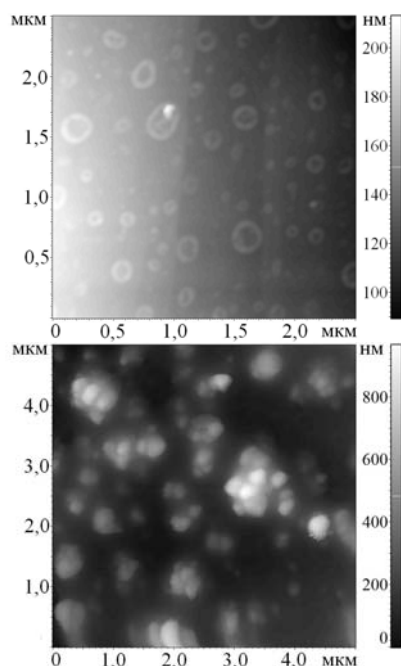
Пленку ПАН на поверхности СУ получали двумя способами: методом анодной электрохимической полимеризации из раствора мономера или методом "капельного испарения" из ацетонитрильного раствора полимера. Для улучшения свойств ПАН в раствор полимера добавляли камфоросульфоновую кислоту.

Композитные полимерные пленки создавали в две стадии: сначала на поверхности СУ получали ПАН-пленку, в которую затем электроосаждали металл.

Циклическая вольтамперограмма, полученная на композитном электроде Pd-ПАН-СУ, по форме похожа на вольтамперограмму, полученную на электроде Pd-CU, только токи анодно-катодных пиков увеличиваются (рис. 1.6). На вольтамперограмме, полученной на электроде, покрытом ПАН пленкой с включенными частицами золота, помимо максимумов токов, связанных с электрохимическими превращениями на поверхности металла, появляется ещё один пик при  $E \sim 500$  мВ, который, вероятно, связан с окислением ПАН.



**Рис. 1.6.** Циклические вольтамперограммы, полученные на Pd-CU (1а), Pd-ПАН-СУ (2а), Au-CU (1б) и Au-ПАН-СУ (2б) на фоне 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Рис. 1.7.** АСМ изображения поверхности электродов ПАН-СУ (а) и Au-ПАН-СУ (б).

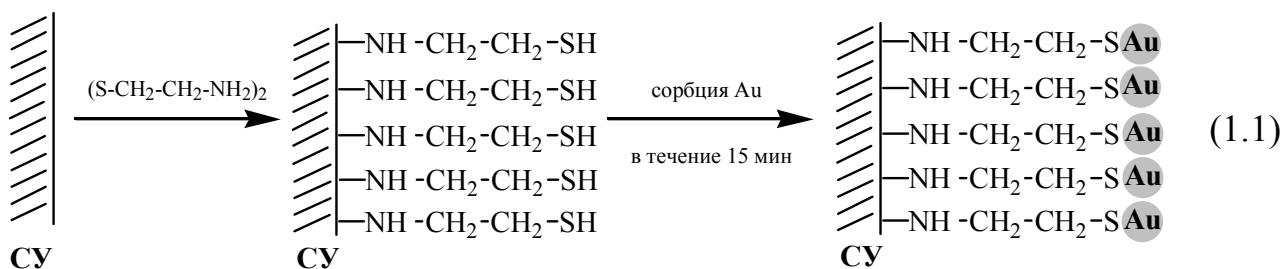
Для электрода Au-ПАн-СУ также наблюдается увеличение величины максимумов тока, характерных для окисления металла, но в меньшей степени, чем для палладия. Наблюдаемый на композитных электродах рост тока, вероятно, связан с увеличением дисперсности и уменьшением размера частиц металла.

Как видно из АСМ изображений на ВОПГ, покрытом электросинтезированной пленкой ПАН, формируются кластеры размером 50-150 нм, которые равномерно распределены по поверхности электрода (рис. 1.7 а). При электроосаждении частиц золота на поверхности электрода ПАН-ВОПГ формируются частицы металла с размерами 80-100 нм (рис. 1.7 б). Итак, на поверхности пленки ПАН образуются частицы металла с меньшими размерами, чем на углеродной подложке.

#### 1.4. Композиты на основе самоорганизующихся монослоев

Другой способ изготовления электродов с наноструктурированными частицами металлов состоит в формировании на поверхности электрода самоорганизующегося монослоя с концевыми сульфгидрильными группами, на которые затем адсорбируют частицы металла.

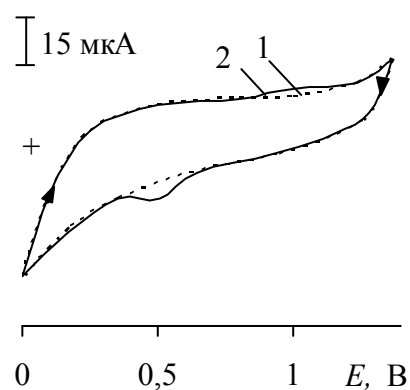
Для этого сначала на поверхности СУ получали монослой цистаминна или цистеина за счет образования ковалентной связи углерод–азот. Затем на образованных концевых сульфгидрильных группах получали наноструктурированные частицы металла (Au или Pd). Схему модификации поверхности стеклоуглеродного электрода можно представить следующим образом:



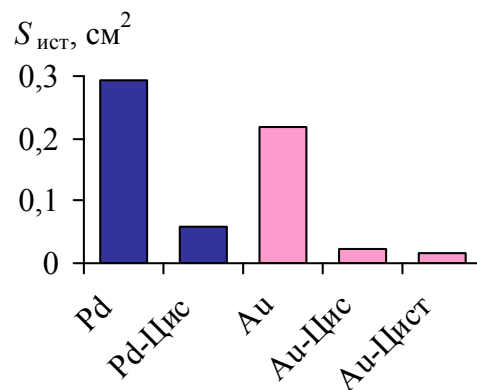
Циклические вольтамперограммы, полученные на композитных электродах Au-Цис-СУ, Au-Цист-СУ и Pd-Цис-СУ, по форме похожи на вольтамперограммы, регистрируемые на электродах Цист-СУ и Цис-СУ, но на их анодной и катодной ветвях появляются небольшие максимумы тока в области потенциалов, характерных для электрохимической активности металлов. В качестве примера на рис. 1.8 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на электродах Цист-СУ (кривая 1) и Au-Цист-СУ (кривая 2).

При сопоставлении электрохимических свойств золота и палладия, осажденных на поверхности СУ, немодифицированного и модифицированного монослоем цистеина или цистамина, установлено, что на композитном электроде уменьшаются максимумы токов (рис. 1.1-а и 1.8). Уменьшение анодных и катодных токов отражает уменьшение электрохимически активных центров металла на поверхности композитных электродов М-Цист-СУ и М-Цис-СУ по сравнению с электродами М-СУ. Это предположение подтверждается рассчитанными значениями истинной поверхности осадков металлов по адсорбции кислорода (рис. 1.9). Большее значение площади истинной поверхности ( $S_{\text{ист}}$ ) наблюдается для осадков металлов, меньшее – для композитов, минимальное значение  $S_{\text{ист}}$  получено для электрода Au-Цист-СУ. При этом величина истинной поверхности кристаллитов металлов на композитном электроде меньше в  $\sim 10$  раз (для частиц Au) или в 5 раз (для частиц Pd), чем на немодифицированном СУ.

Стабильные вольтамперные характеристики на электроде Pd-Цис-СУ регистрируются только в кислой среде на фоне 0.1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а на электродах Au-Цис-СУ и Au-Цист-СУ – как в кислой, так и в нейтральной среде.



**Рис. 1.8.** Циклические вольт-амперограммы, полученные на электроде Цист-СУ (1), Au-Цист-СУ (2) на фоне фосфатного буферного раствора с pH 6.9

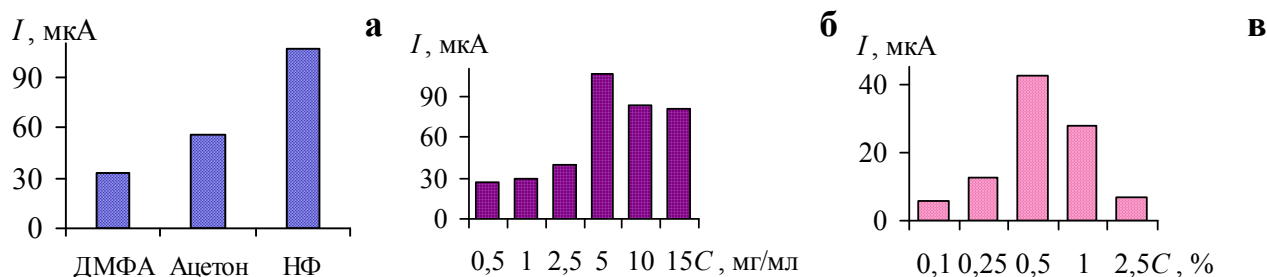


**Рис. 1.9.** Значения истинной поверхности ХМЭ

### 1.5. Композиты на основе многослойных углеродных нанотрубок

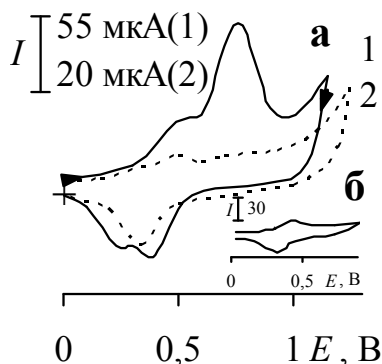
В качестве подложки для формирования наноструктурированных катализаторов также использовали УНТ. ХМЭ на основе УНТ получали путем нанесения суспензии многослойных УНТ на поверхность СУ с последующим испарением растворителя. Суспензию УНТ в ацетоне, диметилформамиде (ДФМА) или водном растворе нафiona (НФ) получали в результате ультразвуковой обработки. Композитные электроды получали в две стадии: сначала на поверхность электрода из СУ наносили УНТ, потом проводили электроосаждение частиц палладия.

Изучено влияние состава суспензии на свойства УНТ. В качестве электроактивного соединения использовали гексацианоферрат-анион –  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Установлено, что большее значение тока окисления при  $E$  0.25 В наблюдается при использовании суспензии УНТ на основе нафiona. Максимальное значение тока наблюдается при содержании 5 мг/мл УНТ и 0.5 % НФ (рис. 1.10).



**Рис. 1.10.** Зависимость тока окисления  $5 \times 10^{-3}$  М  $K_3[Fe(CN)_6]$  на электроде УНТ-СУ при  $E$  0.25 В от природы органической фазы суспензии (а), концентрации УНТ (б) и концентрации НФ (в) в суспензии.

При осаждении частиц палладия на поверхности УНТ кроме пары максимумов токов, характерных для УНТ, появляется дополнительный максимум анодного тока при  $E$  0.70 В, связанный с окислением частиц палладия (рис. 1.11). Для уменьшения размера металлических частиц на поверхности композитного электрода варьировали условия



**Рис. 1.11.** Циклические вольт-амперограммы, полученные на ХМЭ на основе УНТ с электроосажденными частицами палладия из  $1 \times 10^{-4}$  М  $PdCl_2$  в течение 300 с (1а), 10 с (2а) и ХМЭ на основе УНТ (б) на фоне 0.1 М раствора  $H_2SO_4$

потенциостатического электроосаждения частиц палладия: концентрацию исходного раствора соли палладия, время электролиза. Установлено, что с уменьшением времени электролиза от 5 мин до 10 с и концентрации хлорида палладия в растворе осаждения от  $5 \times 10^{-3}$  М до  $1 \times 10^{-4}$  М величина максимума тока окисления модификатора уменьшается (рис. 1.11 а), что, вероятно, связано с образованием наноструктурированных частиц металла.

Следует отметить, что при увеличении количества осажденных частиц палладия ухудшается воспроизводимость вольтамперных характеристик. Это, вероятно, связано с возможным вымыванием частиц металла, плохо закрепленных на поверхности УНТ.

#### 1.6. Композиты на основе электрохимически генерированных оксо-частиц металлов

В последнее время уделяют внимание модифицированным электродам с электрогенерированными оксидами металлов, например, на поверхности гексацианометаллатных пленок.

Для получения осадка никеля и неорганической полимерной пленки ГЦФ Ni на поверхности СУ использовали потенциодинамический электролиз. Формирование оксо-частиц никеля на этих ХМЭ проводили в результате многократного сканирования потенциала в щелочной среде.

На циклической вольтамперограмме, полученной на электроде Ni-СУ и ГЦФ Ni-СУ после электрохимической активации катализатора в щелочной среде, регистрируется пара анодно-катодных пиков (рис. 1.12), связанных с электроокислением оксо-, гидро-ксо-частиц никеля (II).

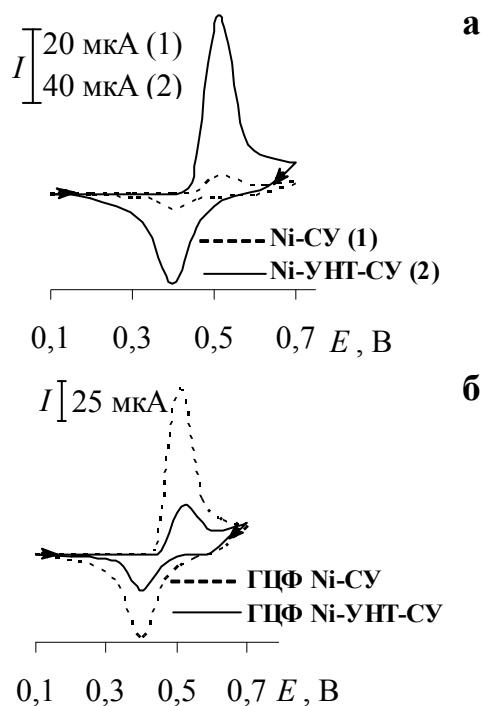
Как видно из рис.1.12, максимумы тока, полученные на электроде ГЦФ Ni-CU больше, чем на электроде Ni-CU, что отражает различное количество электрохимически активных центров на ХМЭ.

Судя по АСМ изображениям электродов этих ХМЭ (рис. 1.13-а, б), на электроде Ni-CU изолированные наночастицы никеля с диаметром 50-70 нм не полностью покрывают поверхность подложки, в то время как на электроде ГЦФ Ni-CU получается плотная упаковка покрытия поликристаллической структуры на всей поверхности носителя со средним диаметром частиц 250-300 нм. После электрохимической активации на поверхности ХМЭ наблюдается уменьшение размера частиц до 100-150 нм (рис. 1.13-в), что связано с частичным растворением модификатора.

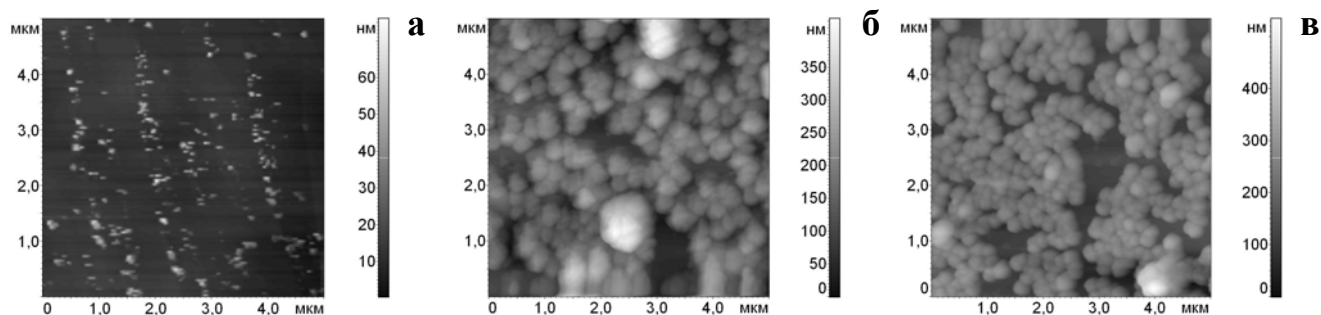
Металлическая пленка устойчива только в щелочной среде, при этом с ростом рН форма сигнала улучшается, высота пиков увеличивается. В кислой среде пленки разрушаются, а вольтамперограммы принимают форму фоновой кривой, характерную для немодифицированного СУ.

Для улучшения каталитической активности оксо-частиц никеля проводили их генерирование на поверхности композитов на основе УНТ или СОМС с осадком никеля или пленкой ГЦФ Ni. Композитные электроды получали в три стадии: сначала на поверхность СУ наносили УНТ или формировали СОМС, потом осаждали частицы никеля или ГЦФ Ni с последующим формированием оксо-частиц никеля (II).

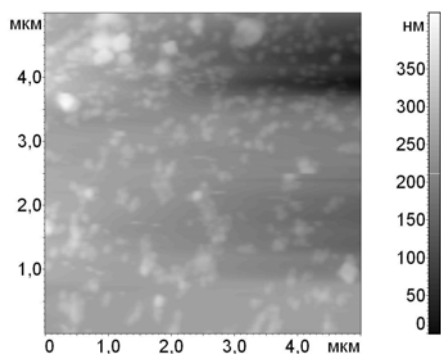
На вольтамперограмме, полученной на электроде Ni-УНТ-СУ, наблюдается увеличение максимумов тока анодно-катодных пиков окисления / восстановления модификатора по сравнению с электродом Ni-CU, (рис. 1.12 а), что, связано с более развитой поверхностью электрода УНТ-СУ по сравнению с СУ при одинаковых геометрических размерах электродов.



**Рис. 1.12.** Циклические вольтамперограммы, полученные на электродах Ni-CU, Ni-УНТ-СУ (а) и ГЦФ Ni-CU, ГЦФ Ni-УНТ-СУ (б) в 0.1 М растворе КОН.



**Рис. 1.13.** АСМ изображения поверхности электродов Ni-CU (а) и ГЦФ Ni-CU (б, в) до (б) и после (а, в) электрохимической активации.



**Рис. 1.14.** АСМ изображение поверхности электрода ГЦФ Ni-УНТ-СУ после электрохимической активации.

При формировании оксо-частиц никеля из пленки ГЦФ Ni на электроде ГЦФ Ni-УНТ-СУ максимумы анодно-катодных пиков модификатора уменьшаются (рис. 1.12 б). Это связано с уменьшением количества и размера частиц модификатора до диаметра 50-100 нм и высоты 20 нм (рис. 1.14).

Похожая картина наблюдается при формировании оксо-частиц никеля из гексаанометаллатной матрицы, нанесенной на поверхность самоорганизующегося монослоя цистамина. При сопоставлении электрохимических свойств модификаторов ГЦФ Ni и ГЦФ Ni-Цист установлено, что на композитном электроде ГЦФ Ni-Цист-СУ высота максимумов токов уменьшается. Вероятно, в этом случае также формируются наноструктурированные оксо-частицы никеля.

Таким образом, определены рабочие условия изготовления ХМЭ на основе композитов с наноструктурированными частицами металлов.

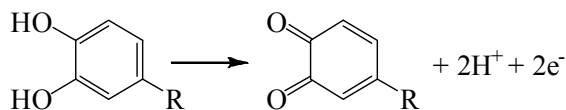
## 2. Электроокисление биологически активных веществ на электродах, модифицированных композитами на основе металлов

Исследованы электрокаталитические свойства иммобилизованных композитов с наноструктурированными частицами металлов при окислении ряда органических соединений.

### 2.1. Электроокисление биогенных аминов и органических кислот

ТА, l-дофа, ДА, АД и 5-ГТ окисляются на немодифицированном СУ необратимо в одной и той же области потенциалов. Электрохимический процесс соответствует следующим уравнениям:

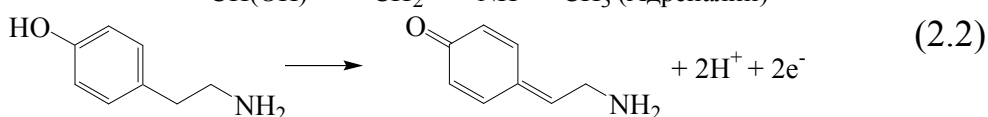
(2.1)



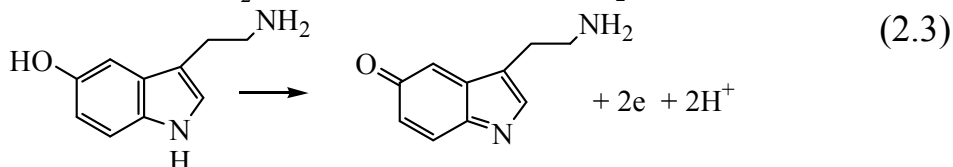
**Катехоламины**

где R = —CH<sub>2</sub> —CH(NH<sub>2</sub>) —COOH (l - Дофа),  
—CH<sub>2</sub> —CH<sub>2</sub> —NH<sub>2</sub> (Дофамин),  
—CH(OH) —CH<sub>2</sub> —NH —CH<sub>3</sub> (Адреналин)

**Тирамин**

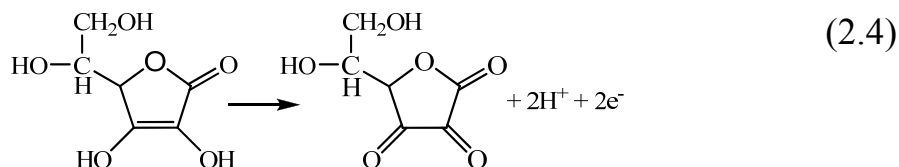


**Серотонин**

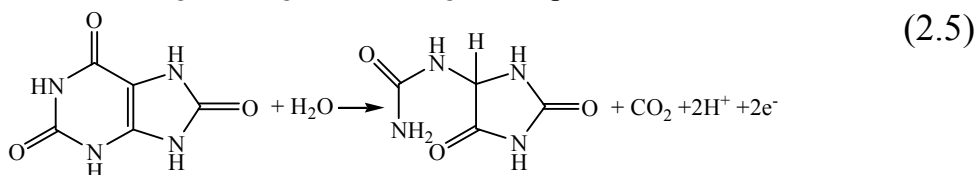


АК и МК также окисляются на СУ необратимо по схемам:

**Аскорбиновая  
кислота**



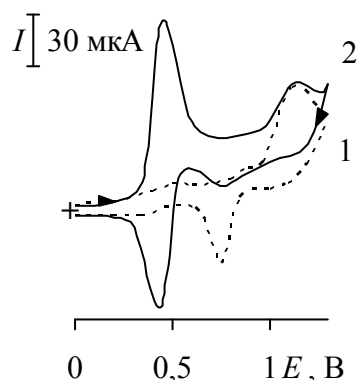
**Мочевая  
кислота**



Установлена каталитическая активность электроосажденных на СУ частиц благородных металлов и биметаллических систем, по отношению к рассматриваемым биогенным аминам и органическим кислотам.

Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления модификатора и уменьшении потенциала окисления аналита по сравнению с немодифицированным электродом.

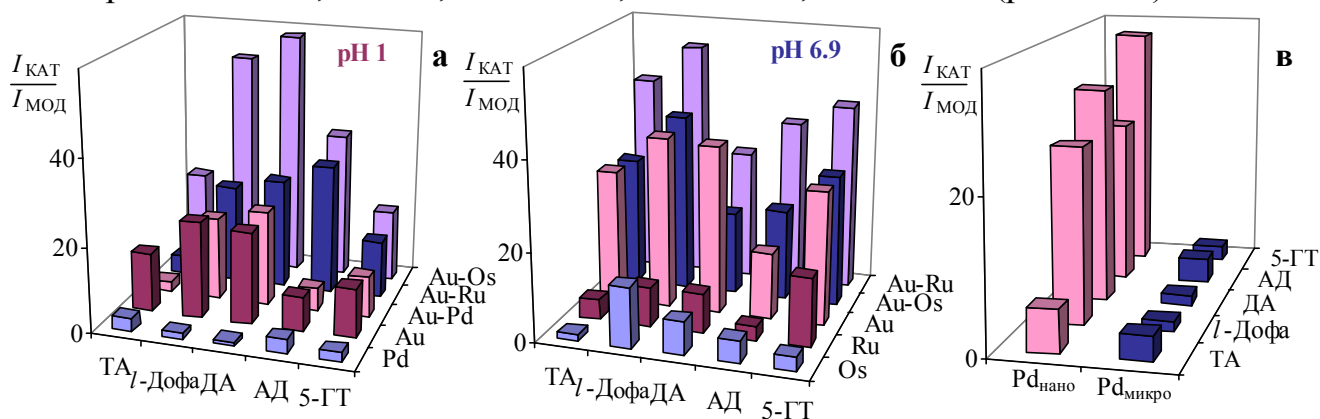
На вольтамперограммах окисления биогенных аминов и органических кислот на таких ХМЭ на анодной ветви наблюдаются один или два пика, высота которых зависит от концентрации органического соединения. В качестве примера на рис. 2.1 приведена вольтамперограмма окисления ДА на электроде Au-SU.



**Рис. 2.1.** Циклические вольтамперограммы, полученные на электроде Au-SU в отсутствие (1) и в присутствии (2) дофамина ( $C = 5 \times 10^{-3} \text{ М}$ ) на фоне  $0.1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ .

Регистрируемый ток линейно зависит от концентрации субстрата и контролируется адсорбцией или кинетикой химической реакции.

На примере биогенных аминов изучено влияние природы металла, размера частиц металла и pH среды на каталитический эффект. Так, в кислой среде электрокаталитическое окисление биогенных аминов наблюдается на электродах Au-SU, Pd-SU, Au-Pd-SU, Au-Os-SU, Au-Ru-SU (рис. 2.2 а).

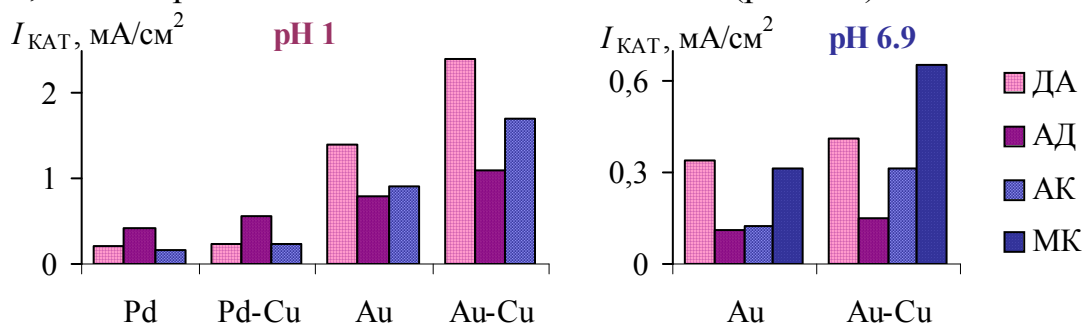


**Рис. 2.2.** Зависимость каталитического эффекта при окислении биогенных аминов на ХМЭ от природы модификатора (а,б), pH раствора (а,б) и размера частиц палладия (в).



При переходе от осадков металлов к бинарным системам большее значение каталитического эффекта наблюдается для биметалла Au-Os (рис. 2.2 а). При окислении рассматриваемых биогенных аминов в нейтральной среде электрокаталитическую активность проявляют частицы металлов Au, Ru, Os и биметаллы Au-Ru и Au-Os (рис. 2.2 б). Среди металлов больший каталитический эффект наблюдается на электроде Au-CU, а среди биметаллов – на Au-Ru-CU. Установлено, что при окислении рассматриваемых соединений с уменьшением размера частиц палладия, осажденных на поверхности СУ, каталитическая активность металла увеличивается (рис. 2.2 в).

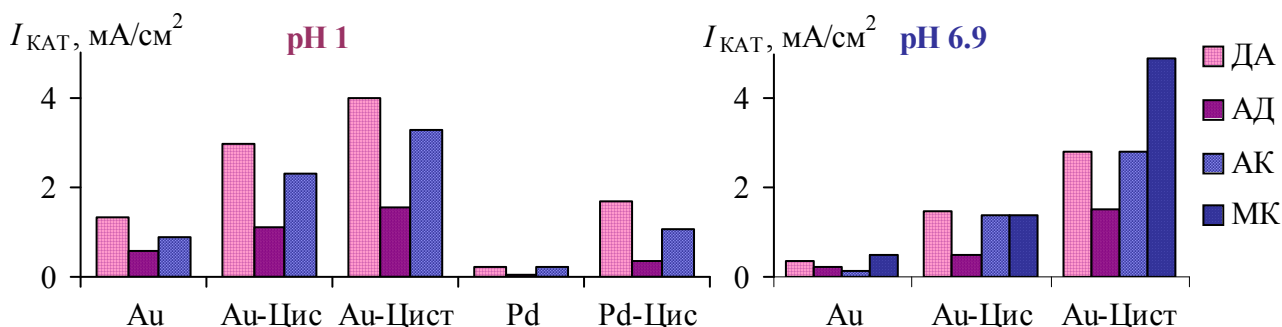
С целью экономии благородных металлов были сопоставлены электрокаталитические свойства золота, палладия и их бинарных систем с медью. Во всех случаях наблюдается увеличение каталитического эффекта при переходе от индивидуальных металлов к бинарным системам. В кислых электролитах каталитические свойства проявляют бинарные системы Au-Cu и Pd-Cu, а в нейтральных – только биметалл Au-Cu (рис. 2.3).



**Рис. 2.3.** Зависимость каталитического эффекта при окислении биологически активных веществ на ХМЭ от природы модификатора и pH раствора.

Следует отметить, что осаждение металла в виде бинарной системы способствует повышению стабильности каталитического отклика электрода, которая сохраняется в течение двух недель.

Включение частиц палладия и золота в состав композита на основе СОМС цистеина или цистамина приводит к увеличению каталитической активности благородных металлов при окислении ДА, АД, АК и МК как в кислой, так и в нейтральной среде (рис. 2.4). Значения плотности токов, то есть каталитических токов, приведенных к истинной поверхности, на композитных электродах больше, чем на электроде с осадками металлов и увеличиваются в ряду  $M < M\text{-Цис} < M\text{-Цист}$ . Наибольшую активность проявляет композитный электрод Au-Цист-СУ.



**Рис. 2.4.** Зависимость каталитического эффекта при окислении биологически активных веществ на ХМЭ от природы модификатора и pH раствора.



Включение металлов в полимерную пленку часто приводит к улучшению их каталитических свойств. Величина каталитического эффекта зависит от способа получения ПАН пленки (табл. 2.1). Для ХМЭ с осадком палладия больший каталитический эффект наблюдается на композитном электроде с химически синтезированной ПАН пленкой (ПАН<sup>1</sup>), что, вероятно, связано с уменьшением размера частиц и увеличением степени дисперсности металлического осадка при его включении в полимерную матрицу, а также благодаря промотирующему действию ПАН. Для ХМЭ на основе электрохимически синтезированной ПАН пленки (ПАН<sup>2</sup>) с осадком золота наблюдается только рост каталитического тока без изменения каталитического эффекта.

**Таблица 2.1.** Вольтамперные характеристики электроокисления органических соединений ( $C = 5 \times 10^{-3}$  М) на ХМЭ; фон 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Модификатор	$E_{\text{КАТ}}$ , В	$I_{\text{КАТ}}$ , мкА	$I_{\text{КАТ}}/I_{\text{МОД}}$
<b>Дофамин (<math>E_S</math> 0.70 В)</b>			
Pd	0.53	42.5	11.5
Pd-ПАН <sup>1</sup>	0.55	48.8	19.5
Au	0.55	58.6	117.2
Au-ПАН <sup>2</sup>	0.55	79.4	15.9
<b>Адреналин (<math>E_S</math> 0.90 В)</b>			
Pd	0.53	12.6	3.4
	0.75	60.7	9.1
Pd-ПАН <sup>1</sup>	0.52	20.4	8.2
	0.78	85.3	11.4
Au	0.57	16.7	33.4
Au-ПАН <sup>2</sup>	0.55	41.7	8.3
<b>Аскорбиновая кислота (<math>E_S</math> 0.70 В)</b>			
Pd	0.40	32.5	8.8
Pd-ПАН <sup>1</sup>	0.37	60.0	24.0
Au	0.38	41.3	82.6
Au-ПАН <sup>2</sup>	0.38	64.1	12.8

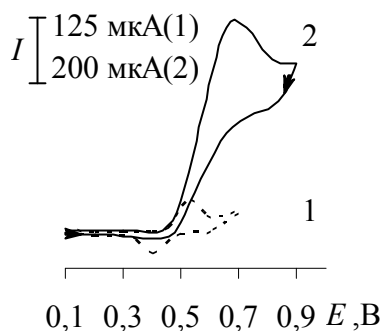
Каталитические свойства композита на основе УНТ изучены на примере окисления щавелевой кислоты. Установлено, что окисление ЩК на композитном электроде происходит с большим каталитическим эффектом, чем на СУ с наноструктурированными частицами палладия. На величину каталитического эффекта влияет способ получения УНТ. Так, максимальное значение тока при меньших потенциалах наблюдается при осаждении наноструктурированных частиц палладия на УНТ, полученных из суспензии в НФ (табл. 2.2). Следует отметить, что при увеличении времени осаждения частиц палладия наблюдается понижение каталитических свойств композита: на таком ХМЭ регистрируются меньшие токи окисления щавелевой кислоты, чем на электроде Pd-СУ, что вероятно, связано с плохой стабильностью отклика этого ХМЭ из-за плохой адгезии крупных частиц металла с поверхностью УНТ.

**Таблица 2.2.** Вольтамперные характеристики окисления  $5 \times 10^{-3}$  М щавелевой кислоты на ХМЭ; фон 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Модификатор	Условия осаждения модификатора		$E_{\text{КАТ}}$ , В	$I_{\text{КАТ}}$ , мкА
	$t_3$ (Pd), с	Состав суспензии УНТ		
Pd	10	—	0.70	36.5
			1.00	19.0
Pd-УНТ	10	УНТ с НФ	0.80	82.0
	10	УНТ в ацетоне	1.15	75.0
	10	УНТ в ДМФА	0.95	70.0
	300	УНТ с НФ	1.10	25.7

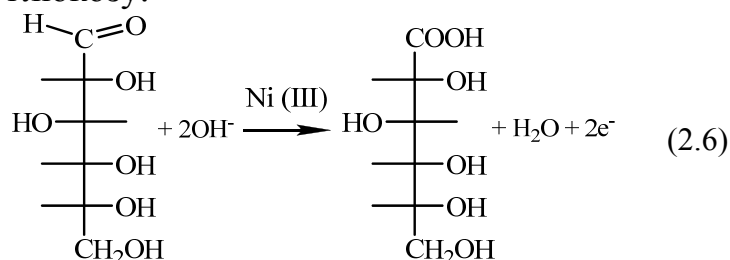
### 2.1. Электроокисление полиспиртов и углеводов

Окисление полиспиртов и углеводов на углеродных электродах в щелочной среде происходит при высоких анодных потенциалах. Использование композитных электродов на основе УНТ или СОМС цистамина и электрогенерированных оксо-частиц никеля позволяет уменьшить перенапряжение окисления этих соединений. В качестве примера на рис. 2.5 приведена вольтамперограмма окисления глюкозы, полученная на композитном электроде ГЦФ Ni-УНТ-СУ. На анодной ветви при потенциалах окисления модификатора наблюдается один пик, который зависит от концентрации субстрата. По сравнению с током окисления модификатора регистрируется



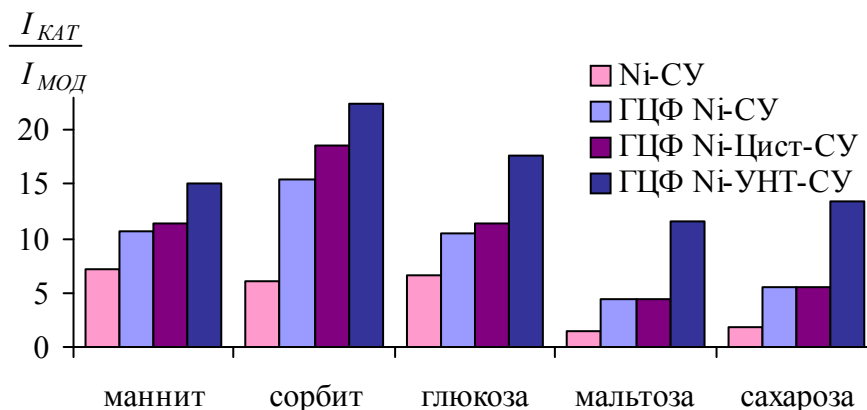
**Рис. 2.5.** Циклические вольтамперограммы, полученные на электроде ГЦФ Ni-УНТ-СУ в отсутствии (1) и в присутствии (2)  $1 \times 10^{-2}$  М глюкозы на фоне 0.1 М КОН.

многократный прирост тока, а по сравнению с потенциалом окисления глюкозы на немодифицированном СУ на ХМЭ наблюдается уменьшение перенапряжения ее окисления. Электродный процесс включает образование в щелочной среде каталитически активных оксо- и гидроксо-частиц Ni (III), которые окисляют глюкозу:



Аналогичная картина наблюдается и при окислении рассматриваемых полиспиртов и углеводов. На всех электродах происходит электрокаталитическое окисление этих соединений, которое проявляется в уменьшении потенциала и росте тока окисления.

Сопоставлена каталитическая активность электрогенерированных оксо-частиц никеля на поверхности осадка никеля и композитных электродов. Установлено, что лучшими каталитическими свойствами обладает композит на основе УНТ и ГЦФ Ni (рис. 2.6). При этом каталитический отклик этого ХМЭ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.



**Рис. 2.6.** Зависимость каталитического эффекта при окислении полиспиртов и углеводов на ХМЭ от природы модификатора.

### 3. Аналитическое применение электродов, модифицированных композитами на основе наноструктурированных металлов

Полученные результаты использованы для разработки вольтамперометрических способов определения рассматриваемых органических соединений на ХМЭ. Концентрацию органических соединений находили по градуировочным графикам. Интервалы линейных зависимостей каталитического тока от концентрации аналитов и уравнения регрессии для этих зависимостей приведены в табл. 3.1 и 3.2. Зависимость величины каталитического тока от концентрации аналитов линейны в широких интервалах.

Использование электрокаталитического отклика модифицированного электрода по сравнению с немодифицированным позволяет повысить чувствительность метода и снизить нижнюю границу определяемых содержаний аналитов на один-два порядка, а в сочетании с каталитическими свойствами ПАН и УНТ – на три-четыре порядка. Использование наноструктурированных композитных материалов способствует повышению стабильности каталитического отклика электрода. Правильность методик оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) не превышает 5 % во всем диапазоне исследуемых концентраций.

**Таблица 3.1.** Аналитические характеристики определения биологически активных веществ на ХМЭ

Субстрат	Электрод	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии, $I = a + b C$ , ( $I$ , мкА; $C$ , моль/л)		R
			$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
pH 1					
Аскорбиновая кислота	CU	$5 \times 10^{-3} \div 5 \times 10^{-4}$	$0.4 \pm 0.1$	$(3.5 \pm 0.2) \times 10^3$	0.9994
	Pd-CU	$1 \times 10^{-3} \div 5 \times 10^{-6}$	$1.3 \pm 0.3$	$(6.4 \pm 0.4) \times 10^4$	0.9998
	Pd-ПАН <sup>1)</sup> -CU	$1 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-7}$	$2.3 \pm 0.1$	$(3.0 \pm 0.1) \times 10^5$	0.9998
Дофамин		$1 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-7}$	$2.4 \pm 0.6$	$(3.6 \pm 0.3) \times 10^5$	0.9996
Адреналин		$1 \times 10^{-3} \div 5 \times 10^{-6}$	$2.5 \pm 0.1$	$(7.7 \pm 0.5) \times 10^4$	0.9995
pH 6.9					
Дофамин	CU	$5 \times 10^{-3} \div 5 \times 10^{-5}$	$1.6 \pm 0.1$	$(3.7 \pm 0.2) \times 10^3$	0.9996
	Au-CU	$1 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-6}$	$4.7 \pm 0.1$	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^5$	0.9981
	Au-Цист-CU	$5 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-6}$	$3.3 \pm 0.1$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^5$	0.9986
Адреналин		$1 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-6}$	$1.7 \pm 0.4$	$(2.1 \pm 0.3) \times 10^5$	0.9996
Дофамин	Au-Cu-CU	$1 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-7}$	$5.3 \pm 0.5$	$(2.8 \pm 0.1) \times 10^5$	0.9989
Аскорбиновая кислота		$1 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-7}$	$2.4 \pm 0.7$	$(3.3 \pm 0.2) \times 10^5$	0.9995
Мочевая кислота		$1 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-7}$	$6.1 \pm 2.2$	$(2.3 \pm 0.1) \times 10^5$	0.9997

ПАН<sup>1)</sup> – химически синтезированный полианилин

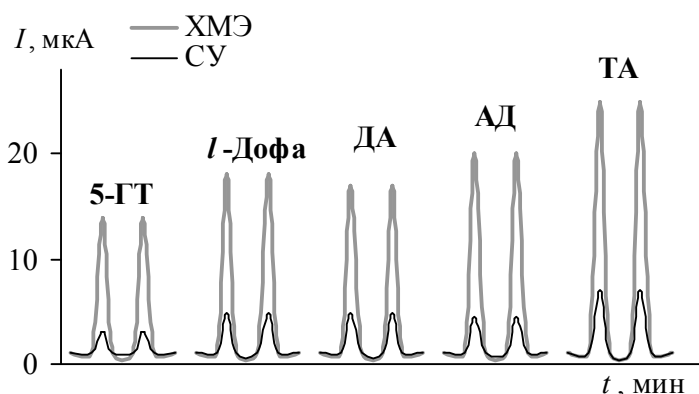
**Таблица 3.2.** Аналитические характеристики определения полиспиртов и углеводов на ХМЭ на фоне 0.1 М КОН

Субстрат	Электрод	Диапазон концентраций, Моль/л	Уравнение регрессии, $\lg I = a + b \lg C$ , ( $I$ , мкА; $C$ , моль/л)		R
			$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
Маннит	СУ	$5 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-3}$	$2.96 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.04$	0.9999
	ГЦФ Ni-СУ	$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-6}$	$2.82 \pm 0.02$	$0.19 \pm 0.01$	0.9996
	ГЦФ Ni-УНТ-СУ	$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-4}$ $5 \times 10^{-4} \div 5 \times 10^{-7}$	$3.34 \pm 0.04$ $1.82 \pm 0.01$	$0.49 \pm 0.01$ $0.024 \pm 0.001$	0.9999 0.9998
Сорбит	ГЦФ Ni-УНТ-СУ	$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-7}$	$1.96 \pm 0.03$	$0.06 \pm 0.01$	0.9988
Глюкоза		$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-6}$	$2.06 \pm 0.03$	$0.31 \pm 0.02$	0.9989
Мальтоза		$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-6}$	$2.34 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.01$	0.9998
Сахароза		$5 \times 10^{-2} \div 5 \times 10^{-6}$	$2.12 \pm 0.02$	$0.44 \pm 0.01$	0.9996

Электрокаталитический отклик композитного электрода Pd-ПАн-СУ был использован при анализе фармпрепаратов. Результаты определения приведены в табл. 3.3. Присутствие матричных компонентов не мешает определению катехоламинов и аскорбиновой кислоты в фармпрепаратах. Статистическая оценка результатов с использованием величины  $t$ -критерия свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности:  $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$ .

**Таблица 3.3.** Результаты вольтамперометрического определения катехоламинов и аскорбиновой кислоты в фармпрепаратах на электроде Pd-ПАн-СУ;  $n = 6$ ,  $P = 0.95$ ,  $t_{\text{табл}} = 2.57$

Фармпрепарат	Аналит	Аттестованное значение, % (мг*)	Найдено, % (мг*)	$S_r$	$t_{\text{расч}}$
Дофамин гидрохлорид	Дофамин	0.50	$0.49 \pm 0.02$	0.02	1.23
Адреналин гидрохлорид	Адреналин	0.10	$0.11 \pm 0.01$	0.01	2.45
Тидомет форте	<i>l</i> -Дофа	25.0*	$25.2 \pm 0.3^*$	0.01	2.43
Гексавит	Аскорбиновая кислота	30.0*	$29 \pm 1^*$	0.04	2.11
Аскорутин		250*	$245 \pm 7^*$	0.03	1.75



**Рис. 3.1.** ПИА-сигналы, полученные на электродах СУ (1) и Au-Ос-СУ (2) на фоне  $H_2SO_4$  (рН 1), скорость потока 12 мл/мин, объем пробы 0.5 мл, устанавливаемый потенциал  $E$  0.60 (*l*-дофа, ДА, 5-ГТ) и 1.10 В (ТА, АД).

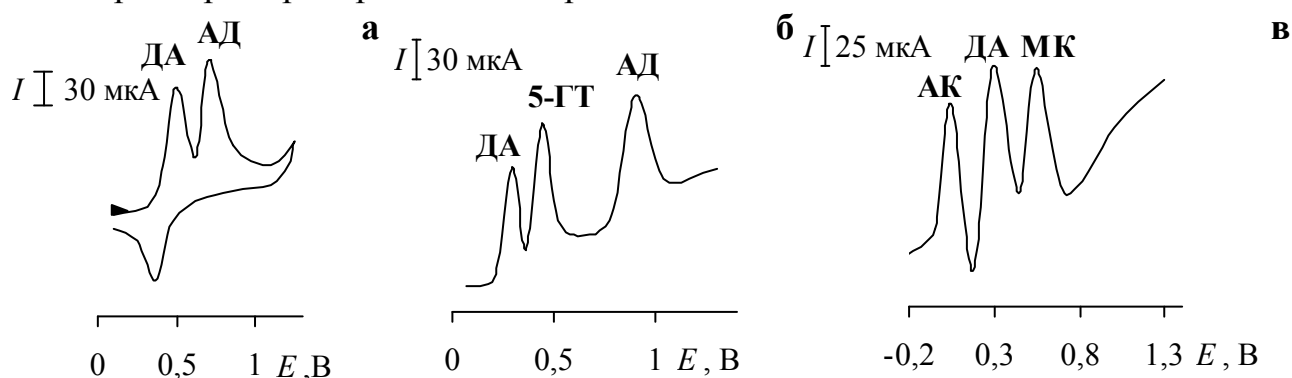
Использование разработанных ХМЭ с каталитическим откликом в качестве амперометрического детектора позволяет проводить высокочувствительное определение биогенных аминов в условиях потока. Для каждого соединения определены электрохимические и гидродинамические условия регистрации ПИА-сигнала на электродах Au-СУ, Au-Ос-СУ (в кислой среде) и Au-СУ, Au-Ру-СУ (в нейтральной среде).

Замена СУ на ХМЭ способствует уменьшению накладываемого потенциала и росту величины аналитического сигнала (рис. 3.1), что ведет к уменьшению уровня химических шумов и соответственно понижению предела обнаружения биогенных аминов (табл. 3.4). Зависимость ПИА-сигнала от концентрации аналита линейна в широком интервале (табл. 3.4). Рассчитанные значения  $S_r$  для каталитического тока не превышает 5 %. При непрерывном использовании ХМЭ электрокаталитический отклик имеет хорошую воспроизводимость в течение суток.

**Таблица 3.4.** Аналитические характеристики определения дофамина на ХМЭ в условиях проточно-инжекционного анализа

Электрод	pH	E, В	C <sub>min</sub> , моль	Уравнение регрессии lgI = a + b lgC, (I, мкА; C, моль)		R
				a ± Δa	b ± Δb	
СУ	2.0	0.75	5×10 <sup>-9</sup>	1.1±0.1	0.21±0.01	0.9978
Au-Os		0.55	2×10 <sup>-11</sup>	4.7±0.1	0.63±0.02	0.9986
СУ	6.9	0.60	4×10 <sup>-9</sup>	1.3±0.2	0.25±0.03	0.9966
Au-Ru		0.30	1×10 <sup>-11</sup>	5.5±0.1	0.63±0.01	0.9899

Актуальной задачей электроаналитической химии является нахождение условий чувствительного и селективного определения биогенных аминов в биологических жидкостях в присутствии мешающих веществ, например, АК и МК. Установлена возможность селективного определения в кислой среде двухкомпонентных систем: ДА и АД или l-дофа и АД на электроде Pd<sub>нано</sub>-СУ, АК и ДА на электроде Pd-Cu-СУ. В нейтральной среде возможно одновременное определение в двухкомпонентных системах АК и МК, ДА и МК с помощью электрода Au-Цист-СУ, а также в трехкомпонентных системах ДА, 5-ГТ и АД с помощью электрода Au<sub>нано</sub>-СУ или АК, ДА и МК с помощью электрода Au-Cu-СУ в условиях дифференциальной вольтамперометрии, некоторые примеры приведены на рис. 3.2.



**Рис. 3.2.** Циклическая вольтамперограмма (а), полученные в растворе, содержащем дофамин и адреналин ( $C = 5 \times 10^{-3}$  М) (а) на электроде Pd<sub>нано</sub>-СУ на фоне 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а); дифференциальные вольтамперограммы (б, в), полученные в растворе, содержащем дофамин, серотонин и адреналин ( $C = 5 \times 10^{-4}$  М) на электроде Au<sub>нано</sub>-СУ, и в растворе, содержащем дофамин, аскорбиновую и мочевую кислоты на электроде Au-Cu-СУ (б) на фоне фосфатного буферного раствора с pH 6.9

Электрод, модифицированный бинарной системой Au-Cu, использовали для вольтамперометрического определения ДА, АК и МК в биологических жидкостях (урина и плазма крови). Содержание субстратов в биологических жидкостях находили по градуировочным графикам, построенным по методу добавок. Результаты определения ДА, АК и МК в плазме крови и моче представлены табл. 3.5.

**Таблица 3.5.** Результаты определения дофамина, мочевой и аскорбиновой кислот на электроде Au-Cu-CU в моче и плазме крови;  $n = 6$ ,  $P = 0.95$ ,  $t_{\text{табл}} = 2.57$

Аналит	С, М (для здорового человека)	Найдено, М	$S_r$
<b>Урина</b>			
Дофамин	$(1-8) \times 10^{-7}$	$(6.5 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	0.04
Мочевая кислота	$(3-5) \times 10^{-4}$	$(4.0 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	0.03
<b>Плазма крови</b>			
Аскорбиновая кислота	$(3-9) \times 10^{-5}$	$(7.2 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	0.05
Мочевая кислота	$(1-4) \times 10^{-4}$	$(3.3 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	0.05

Рассмотрено взаимное влияние этих соединений на аналитический сигнал, регистрируемый на ХМЭ в интервалах концентраций, характерных для биологических жидкостей. Установлено отсутствие перекрестной активности модификаторов в определяемом интервале концентраций для каждого соединения. Установлено отсутствие влияния матричных компонентов на величину аналитического сигнала. Присутствующие в моче и плазме крови другие электрофильные соединения либо окисляются в другой области потенциалов, либо содержатся в гораздо меньших концентрациях, чем аналиты, и поэтому не мешают их определению.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы изготовления электродов, модифицированных наноструктурированными частицами металлов (Pd, Au), электроосажденными на углеродной подложке, включенными в состав биметаллов (с Ru, Os и Cu) или в пленку полианилина, а также модифицированных самоорганизующимся монослоем цистеина или цистамина, углеродными нанотрубками с осажденными частицами золота, палладия или электрохимически генерированными из гексацианометаллатной матрицы оксо-частицами никеля. Найдены рабочие условия получения электродов, модифицированных наноструктурированными катализаторами, образование которых в некоторых случаях подтверждено методом атомно-силовой микроскопии.

2. Сопоставлена каталитическая активность иммобилизованных на углеродной подложке микро- и наночастиц металлов или композитов на их основе при электроокислении некоторых биогенных аминов (*l*-дофы, дофамина, адреналина, тирамина и серотонина), органических кислот (щавелевой, аскорбиной и мочевой кислот), полиспиртов (сорбита, маннита) и углеводов (глюкозы, мальтозы и сахарозы). Показано, что включение металлов в состав композитов на основе биметаллов, полианилиновой пленки, самоорганизующегося монослоя, углеродных нанотрубок и гексацианометаллатов, как

правило, приводит к увеличению их каталитической активности. Выбраны композитные электроды, которые проявляют электрокаталитическую активность при окислении рассматриваемых органических соединений, выявлены условия проявления максимального каталитического эффекта: это каталитическое окисление биогенных аминов, аскорбиновой и мочевой кислот на электродах, модифицированных композитами Au-Os, Au-Cu и Pd-полианилин в кислой среде или композитами Au-Ru, Au-Cu и Au-цистамин в нейтральной среде, а также каталитическое окисление полиспиртов и углеводов на композитном электроде на основе углеродных нанотрубок с гексацианоферратом никеля в щелочном электролите.

3. Разработаны способы вольтамперометрического определения рассматриваемых органических соединений на модифицированных электродах. Использование электрокаталитического отклика композитных электродов с наноструктурированными частицами металлов позволяет снизить предел обнаружения на один-два порядка, в сочетании с каталитическими свойствами полианилиновой пленки и углеродных нанотрубок – на три-четыре порядка, а также повысить селективность и воспроизводимость определения. Установлена возможность использования модифицированных электродов в качестве амперометрического детектора в условиях проточно-инжекционного анализа с пределом обнаружения на уровне нано- и пикомоль. Методики апробированы при анализе фармпрепаратов и биологических жидкостей.

### **Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение мочевой кислоты на электроде, модифицированном самоорганизующимся монослоем цистамин с наночастицами золота / Л.Г. Шайдарова, Е.И. Романова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Учен. зап. КазГУ. Сер. Естеств. науки. – 2010. – Т. 152, № 1. – С. 71-78.
2. Шайдарова, Л.Г. Каталитическое электроокисление щавелевой кислоты на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками с электроосажденными частицами палладия / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Е.И. Романова, Г.Ф. Махмутова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Учен. зап. КазГУ. Сер. Естеств. науки. – 2011. – Т.153, № 1. – С. 29-38.
3. Шайдарова, Л.Г. Совместное вольтамперометрическое определение дофамина и мочевой кислоты на электроде, модифицированном самоорганизующимся монослоем цистамин с наночастицами золота / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Е.И. Романова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Журн. приклад. химии. – 2011. – Т.84, № 2. – С. 222-228.
4. Шайдарова, Л.Г. Каталитический отклик электрода, модифицированного наноструктурированным гексацианометаллатом, и его использование для определения углеводов / Л.Г. Шайдарова, Е.И. Романова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Э.П. Медянцева, Г.К. Будников // Материалы научной конференции "Аналитика РБ–2010", посвященной 100-летию со дня рождения Г.Л. Старобинца. – Минск, 2011. – С. 77-81.
5. Шайдарова, Л.Г. Селективное вольтамперометрическое определение дофамина, аскорбиновой и мочевой кислот на электроде, модифицированном бинарной системой золото-медь / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Е.И. Романова, Г.К. Будников // Рефераты докладов II Международной конференции «Аналитика и Аналитики». – Воронеж, 2008. – №.1. – С. 200.

6. Челнокова, И.А. Каталитический отклик электрода с электроосажденной бинарной системой золото-рутений и его использование для определения аскорбиновой и мочевиной кислот / И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Е.И. Романова, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // VIII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI». Тезисы докладов. – Казань, 2008. – С. 82.
7. Романова, Е.И. Вольтамперометрическое определение глюкозы на электроде, модифицированном цистамином с наноразмерной пленкой гексацианоферрата никеля / Е.И. Романова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // IX Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI». Тезисы докладов. – Казань, 2009. – С. 69.
8. Шайдарова, Л.Г. Селективное вольтамперометрическое определение дофамина, аскорбиновой и мочевиной кислот на электроде, модифицированном цистамином с наноструктурными частицами золота / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Е.И. Романова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Аналитика России. Материалы III Всероссийской конференции с международным участием. – Краснодар, 2009. – С. 318.
9. Челнокова, И.А. Вольтамперометрическое определение биогенных катехоламинов на электродах, модифицированных нанокатализаторами / И.А. Челнокова, Е.И. Романова, А.В. Гедмина, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // Съезд аналитиков России "Аналитическая химия – новые методы и возможности". Тезисы докладов. – Москва-Клязьма, 2010. – С. 321-322.
10. Романова, Е.И. Создание новых композитных электродов с каталитическим откликом на основе наноструктурированных материалов / Е.И. Романова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.Ф. Махмутова // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010» [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
11. Шайдарова, Л.Г. Каталитический отклик электрода, модифицированного наноструктурированным гексацианометаллатом, и его использование для определения углеводов / Л.Г. Шайдарова, Е.И. Романова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Э.П. Медянцева, Г.К. Будников // Республиканская научная конференция по аналитической химии с международным участием "Аналитика РБ-2010". Тезисы докладов. – Минск, 2010. – С. 31.
12. Романова, Е.И. Вольтамперометрическое определение дофамина на электроде, модифицированном полианилиновой пленкой с электроосажденными частицами золота / Е.И. Романова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // X Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI». Тезисы докладов. – Казань, 2011. – С. 80.
13. Шайдарова, Л.Г. Электроды, модифицированные композитами с наноструктурированными частицами металлов, в органическом электроанализе / Л.Г. Шайдарова, Е.И. Романова, И.А. Челнокова, Е.В. Казакова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. – Волгоград, 2011. – С. 434.
14. Шайдарова, Л.Г. Амперометрическое детектирование биогенных аминов на модифицированных благородными металлами электродах в проточных методах анализа / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Е.И. Романова, Е.В. Казакова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // III Всероссийский симпозиум "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии". Тезисы докладов. – Краснодар, 2011. – С. 94.